

⑪ 特許出願公開

## 昭59—46252

④公開 昭和59年(1984)3月15日

発明の数 1

[illegible]

TABLE 1. *Continued*

(全 10 頁)

⑦發明者 龜井政之

浦和市鹿手袋112-24

⑦出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58

号

⑦發明者 橋本豊

⑦出願人 財団法人川村理化学研究所

浦和市上木崎 2-7-34

浦和市上木崎2丁目7番8号

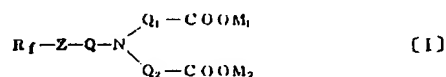
明 細 世

### 1. 猪明〇〇名称

宮フツ素アミノカルボキシレートおよびその製法

## 2. 特別請求の趣旨

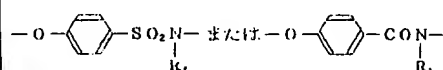
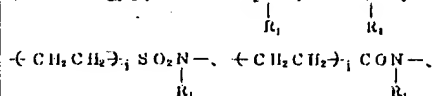
### 1. 一般式:



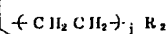
但し、式中の  $R_1$  は酸素原子を含んでいてもよい炭素数

が3～20なるポリフロロアルキル基、ポリフロロアルケ  
ニル基、ポリフロロシクロヘキシル基、ポリフロロシクロ  
ヘキシル・アルキル基またはポリフロロシクロヘキシル・

アルケニル基を、Zは $-\text{SO}_2\text{N}-$ 、 $-\text{CON}-$ 、



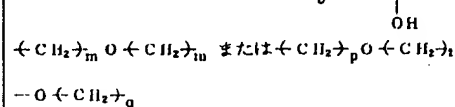
但し、 $R_1$ は炭素数が1～12なるアルキル基、アリール基もしくは芳香環を含む一価の基、または



(出し。R<sub>2</sub>は水素原子または炭素数が1～6なるアルキル基を抜くものとし、Jは1～6なる整数であるものとする。

なる基を張るものとし、 $i$  は  $1 \sim 3$  なる整数であるものとする。

なる二価の連結基を、Qは $(-CH_2-)_p$ 、 $-CH_2CHCH_2-$ 、

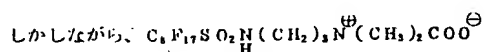


但し、 $\ell$  は  $1 \sim 6$  なる整数であり、 $m$  および  $n$  はそれぞれ  $2 \sim 6$  なる整数であり、 $p$  および  $q$  はそれぞれ  $2$  または  $3$  であるものとする。

なる二箇の連結率を、 $Q_1$  および  $Q_2$  はそれぞれ



る含フッ素両性界面活性剤も上記の特長と共に、強い表面張力低下能および起泡性などの、いわゆる界面活性特性を有する処から、その高付加価値性を生かして、泡沫消火剤、洗滌剤、脱油剤および浸透剤など種々の用途へと利用がはかられつつある。

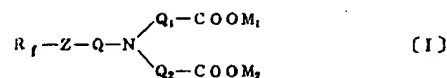





で表わされるベタイン型両性活性剤のような従来の含フッ素両性界面活性剤は、等電点の近傍 (pH 5~8) と強酸性の領域において、水への溶解性が低下し、その結果は表面張力低下能および起泡性などの諸界面活性特性が著しく劣化するという重大な欠点を有している。

本発明者らは、上述の如き観点から鋭意研究を重ねた結果、後掲する如き分子中に 2 個のカルボキシル基を有する特定の含フッ素両性界面活性剤が、表面張力低下能、起泡性、耐硬水性ならびに強酸性の領域における水溶性性など

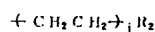
の種々の特性の点で、公知の含フッ素ベタイン型両性界面活性剤よりも格別に優れていることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は一般式



但し、式中の  $\text{R}_f$  は酸素原子を含んでいてもよい炭素数が 3~20 なるポリフロロアルキル基、ポリフロロアルケニル基、ポリフロロシクロヘキシル、ポリフロロシクロヘキシル・アルキル基またはポリフロロシクロヘキシル・アルケニル基を、Z は  $-\text{SO}_2\text{N}-$ 、 $-\text{CON}-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_i\text{SO}_2\text{N}-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_i\text{CON}-$ 、 $-\text{O}-$  、 $\text{SO}_2\text{N}-$    $-\text{CON}-$  または  $-\text{O}-$    $-\text{CON}-$  であり、 $\text{R}_1$  は炭素数が 1~12 なるアルキル基、アル

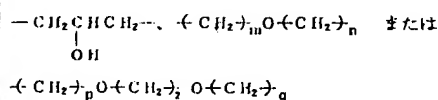
ケニル基もしくは芳香環を含む一価の基、または



(但し、 $\text{R}_2$  は酸素原子または炭素数が 1~6 なるアルキル基を表わすものとし、j は 1~6 なる整数であるものとする。

なる基を表わすものとし、i は 1~3 なる整数であるものとする。

なる二価の連結基を、Q は  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_\ell$ 、



(但し、 $\ell$  は 1~6 なる整数であり、m および n はそれぞれ 2~6 なる整数であり、p および q はそれぞれ 2 または 3 であるものとする。

なる二価の連結基を、 $\text{Q}_1$  および  $\text{Q}_2$  はそれぞれ  $-(\text{CH}_2)_r$  または  $-(\text{CH}_2)_s$

(但し、r および s はそれぞれ 1~3 なる整数であるものとする。

なる二価の連結基を、 $\text{M}_1$  および  $\text{M}_2$  はそれぞれ酸素原子または無機もしくは有機のカチオンを表わすものとする。

で示される、分子中に 2 個のカルボキシル基を有する含フッ素アミノカルボキシレート化合物を提供するものであり、さらにかかる新規化合物を製造する方法をも提供するものである。

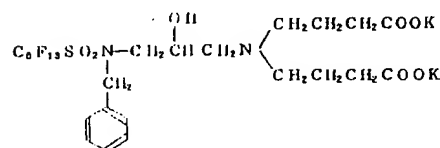
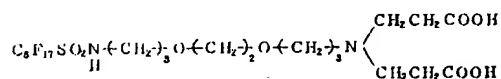
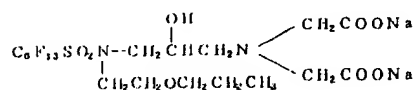
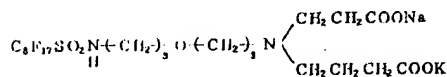
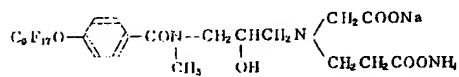
ここにおいて、本発明の含フッ素アミノカルボキシレート化合物とは前掲の一般式 (I) で示されるものであつて、式 (I) 中の、まず  $\text{R}_f$  は炭素数が 3~20、好ましくは 4~18 なるポリフロロアルキル基やポリフロロアルケニル基などを指称するものであるが、それらの基としては直鎖状、分岐状もしくは環状 (たとえばシクロヘキシル基のような基を含んだもの) またはそれらを適宜組み合わせた形

のいずれでもよく、さらにはこれらの主鎖中に酸素原子を含み、かつ、この酸素原子が各ポリフロアルキル基および/またはポリフロアルケニル基などを連結させた形のもの、たとえば  $(CF_3)_2CFOCF_2CF_2-$  であつてもよい。より好ましくは直鎖のものが適当であり、とくに好ましくはパーフロアルキル基またはパーフロアルケニル基である。

次に、式〔I〕中の  $M_1$  および  $M_2$  はそれぞれ水素原子または無機もしくは有機のカチオンであるが、そのうちでも代表的なものとしては  $H$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{++}$ 、 $Mg^{++}$  または一価式



但し、式中の  $R_g$  は炭素数が1~4なるアルキル基、またはヒドロキシエチル基を挟むものとし、 $g$  および  $h$  はそれぞれ0~4なる整数であつて、かつ、 $g+h=4$  を満たすものである。

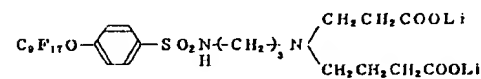
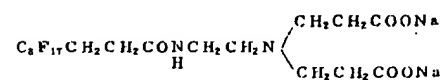
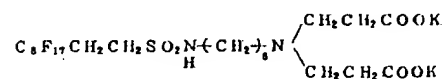
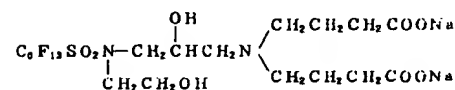
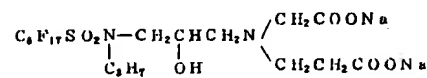
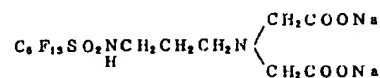


本発明に係る含フッ素アミノカルボキシレート化合物は、次の製造方法により高収率かつ経済的に製造することがで

きるものである。

本発明の含フッ素アミノカルボキシレートの具体例とし

ては、次の如きものを挙げることができる。



きる。

すなわち、一般式



但し、式中の  $R_f$ 、 $Z$  および  $Q$  はすべて前出の通りである。

で示される含フッ素アミン化合物に、一般式



但し、式中の  $X$  は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を挟むものとし、 $i$  は1~3なる整数であるものとし、 $M_1$  は前出の通りである。

で示される化合物、アクリル酸、および炭素数が3または4なるアルカノラクトン類よりなる群から選ばれた1種または2種類のカルボキシル化剤を反応させることにより得られる。

ここで、上記の式 (II) で示される化合物として代表的なものにはモノクロル酢酸ナトリウム、*p*-ブロモ-*p*-ロビオン酸ナトリウムまたは $\alpha$ -クロロ- $\alpha$ -酢酸ナトリウムなどがある。

本発明方法を実施するに当つて、前掲の式 (II) で示される化合物に、カルボキシル化剤としての前掲の式 (II) で示される化合物を反応させる場合に用いられる反応溶媒としては通常、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなどの水に可溶性の有機溶剤と水との混合系が挙げられ、特にイソプロピルアルコールあるいはブチルカルビトールと水との混合系が適している。反応温度および反応時間としては60～140℃で5～20時間が適当であり、さらに反応触媒としては

水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたはアミン類などの塩基性物質が適している。

他方、前掲の式 (II) で示される化合物に、別のカルボキシル化剤としてのアクリル酸あるいは炭素数3または4のアルカノラクトン類を反応させる場合に用いられる反応溶媒としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、クロロホルム、ジクロルエタン、アセトニトリル、酢酸メチル、酢酸エチル、ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドなどの非プロトン性溶媒が適しており、反応温度としては0～140℃、好ましくは10～80℃が適当であり、反応時間としては5～20時間が適当である。

上記した如き方法によつて、特に式 (I) 中の $Q_1$ と $Q_2$ とが相異なる目的を製造する場合には、前掲の式 (II) で示される化合物に対して、前記した各タイプから選ばれた1

種別のカルボキシル化剤を1.0～1.2倍モル当量の割合で反応させ、しかものちに別のタイプのカルボキシル化剤を1.0～1.2倍モル当量の割合で反応させればよく、これとは逆に、 $Q_1=Q_2$ であるような目的化合物を製造する場合には、前掲の式 (II) で示される化合物に対して、2.0～2.2倍モル当量のカルボキシル化剤を一時的に反応させればよい。

ここで、本発明の含フッ素アミノカルボキシレート化合物の水溶液についての発泡性（起泡性）と表面張力とをまとめて図1級に示すことにする。

第 1 表

本 発 明 化 合 物	pH	0.1 % 水 溶 液		
		起 泡 性 *1) (cm)		表面張力*2) (pH7.5) (dyne/cm)
		蒸留水溶液	海水溶液	
$C_8F_{13}SO_2N(CH_2)_3N\begin{matrix} CH_2COONa \\ CH_2COONa \end{matrix}$	2.0 7.5 10.0	240 268 270	238 255 262	18.2
$C_8F_{17}SO_2NCH_2CH(OH)CH_2N\begin{matrix} CH_2COONa \\ CH_2CH_2COONa \end{matrix}$	2.0 7.5 10.0	251 273 273	250 278 280	18.3
$C_8F_{13}SO_2N\begin{matrix} OH \\   \\ CH_2CH_2OH \end{matrix}CH_2CH_2N\begin{matrix} (CH_2)_3COONa \\ (CH_2)_3COONa \end{matrix}$	2.0 7.5 10.0	231 257 261	234 247 266	19.6
$C_8F_{17}CH_2CH_2CON(CH_2)_3N\begin{matrix} CH_2CH_2COONa \\ CH_2CH_2COONa \end{matrix}$	2.0 7.5 10.0	267 281 280	262 270 280	17.7
$C_8F_{17}O\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}SO_2N(CH_2)_3N\begin{matrix} CH_2CH_2COOLi \\ CH_2CH_2CH_3COOLi \end{matrix}$	2.0 7.5 10.0	222 248 251	216 242 257	18.1
$C_8F_{17}SO_2N(CH_2)_3O(CH_2)_3N\begin{matrix} CH_2CH_2COONa \\ CH_2CH_2CH_3COOK \end{matrix}$	2.0 7.5 10.0	227 248 247	229 243 249	18.5

\*1) ロスマイルズ法による低下直後の値。

\*2) ツイルヘルミ法により蒸留水溶液を用いて25℃で測定。

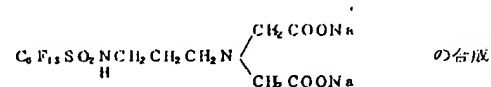
第1表に示したように、本発明の含フッ素アミノカルボキシレートは、幅広いpH領域で純水にも海水にも安定に溶解し、酸性、中性およびアルカリ性のいずれのpH領域でも界面活性を減じないものであり、こうした特性は実用上極めて有用なものである。

さらに、本発明の化合物はカルシウムイオンに対する安定性もよく、耐海水性にも極めて優れていることが確認された。すなわち、改良ハルツ(Hardt)法によりカルシウムイオン安定性を調べた処を一例として示すと、本発明の含フッ素アミノカルボキシレート化合物は、pH7.5なる場合において硬度が5,000ppm(CaCO<sub>3</sub>換算)以上となつても完全に溶解しているのに対して、従来のベタイン型界面活性剤、例えばC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>⊕</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>⊖</sup>にあつては、既に1,300ppmで相分離が認められ、遂には界面活性を失うに到る。

以上の点からも明らかなように、本発明の含フッ素アミノカルボキシレート類は、海水溶液中での起泡性および泡安定性に優れていること、表面張力低下能にも優れていること、しかも耐硬水性に優れ、かつpHに対する安定性にも優れていることなどの界面活性特性を具備するものであり、かかる諸特性のゆえに泡沫消火剤、水成膜形成性油火災用消火剤、起泡剤、洗浄剤および湿潤剤への応用に特に適している。またレベリング剤、塗料添加剤、防汚剤、撥油剤、プラスチック添加剤、帯電防止剤または離型剤などへの応用にも好適である。

次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

## 実施例 1



冷却用コンデンサーおよび攪拌器を備えた300mlの4

つ口丸底フラスコに、N-(3-アミノプロピル)パーフロロヘキシルスルホンアミド10g(0.0219モル)、モノクロル酢酸ソーダ5.4g(0.0460モル)、イソプロピルアルコール30gおよび水40gを秤取し、そこへ水酸化ナトリウム19.4g(0.0460モル)を溶解した水溶液の20mlを、85~90℃で攪拌しながら、2時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃で8時間還流させた。イソプロピルアルコールおよび水を留去させて固体残渣をエタノールから再結晶せしめた。収量は9.3gであつた。

## 元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	25.5	2.0	4.4	40.1
計算値(%)	25.3	1.8	4.5	40.1

NMRスペクトル(D<sub>2</sub>O溶液、DSS基準)

1.83 ppm(m, 2H)、3.13 ppm(m, 4H)  
4.20 ppm(s, 4H)

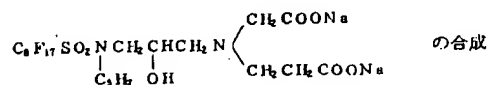
## 元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	28.4	2.5	5.6	40.9
計算値(%)	28.9	2.4	5.6	41.0

NMRスペクトル(D<sub>2</sub>O溶液、DSS基準)

0.93 ppm(t, 3H)、1.63 ppm(m, 2H)  
2.16 ppm(t, 2H)、3.10 ppm(t, 2H)  
3.30 ppm(m, 6H)、3.83 ppm(m, 1H)  
4.20 ppm(s, 2H)

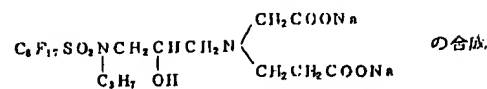
## 実施例3



冷却用コンデンサーおよび攪拌器を備えた300mlの4

つ口丸底フラスコに、N-(2-ヒドロキシ-N'-n-プロピル-N'-パーフロオクチルスルホン-N'-アミノプロピル)グリシンナトリウム塩15g(0.0216モル)

## 実施例2

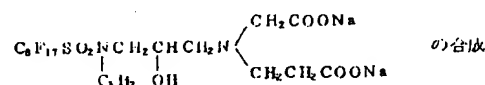


冷却用コンデンサーおよび攪拌器を備えた300mlの4つ口丸底フラスコに、N-(2-ヒドロキシ-N'-n-プロピル-N'-パーフロオクチルスルホン-N'-アミノプロピル)グリシン・ナトリウム塩15g(0.0216モル)、パークロルプロピオン酸ナトリウム3.1g(0.0238モル)およびイソプロピルアルコール30g、水40gを秤取し、そこへ水酸化ナトリウム1.0g(0.0238モル)を溶解した水溶液の20mlを、85~90℃で効力攪拌しながら、2時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃で8時間還流させた。イソプロピルアルコールおよび水を留去させて固体残渣をメタノールから再結晶せしめた。収量は13.8gであつた。

水酸化ナトリウム0.9g(0.0216モル)およびアセトニトリル100gを秤取し、30℃で攪拌しながら、アクリル酸1.57g(0.0216モル)を溶解したアセトニトリルの溶液20gを、3時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃でさらに3時間攪拌した。アセトニトリルを減圧下で留去させて固体残渣をメタノールから再結晶せしめた。収量は14.1gであつた。

元素分析、NMRスペクトルを検討した結果、実施例2の化合物と同等のものが得られていることが確認された。

## 実施例4

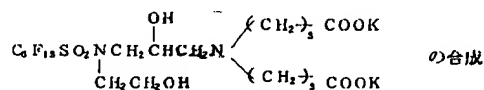


冷却用コンデンサーおよび攪拌器を備えた300mlの3つ口丸底フラスコに、N-(2-ヒドロキシ-N'-n-プロピル-N'-パーフロオクチルスルホン-N'-アミノ

プロピル)グリシン・ナトリウム塩15g(0.0216モル)、水酸化ナトリウム0.9g(0.0216モル)、β-プロピオラクトン15.4g(0.0216モル)およびアセトニトリル100gを秤取し、30℃で20時間攪拌した。アセトニトリルを留去させてペースト状残液をイソプロピルアルコールから再結晶せしめて、12.8gなる収量で目的化合物を得た。

元素分析、NMRスペクトルの検討の結果、実施例2および3の化合物と同等のものが得られていることが確認された。

## 実施例5



冷却用コンデンサーおよび攪拌器を備えた300mlの3つ口丸底フラスコに、N-(2-ヒドロキエチル)-N

-(2-ヒドロキシ-3-アミノプロピル)パーフロヘキシルスルホンアミド10g(0.0194モル)、水酸化カリウム2.2g(0.0388モル)、γ-ブチロラクトン3.3g(0.0388モル)およびアセトニトリル100gを秤取し、30℃で20時間攪拌した。アセトニトリルを留去させ、ペースト状残液をイソプロピルアルコールから再結晶せしめた。収量は7.8gであつた。

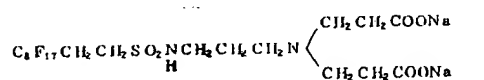
## 元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	27.6	3.2	3.7	32.6
計算値(%)	27.6	3.1	3.6	32.3

NMRスペクトル(D<sub>2</sub>O溶液、DSS基準)

1.53 ppm (m, 4H)、2.10 ppm (t, 4H)  
3.2~3.4 ppm (m, 10H)、3.60 ppm (t, 2H)、3.86 ppm (m, 1H)

## 実施例6



冷却用コンデンサーおよび攪拌器を備えた300mlの4つ口丸底フラスコに、N-(3-アミノプロピル)パーフロオクチルエタンスルホンアミド10g(0.0171モル)、水酸化ナトリウム14.4g(0.0342モル)およびアセトニトリル100gを秤取し、そこへアクリル酸2.49g(0.0342モル)を溶解したアセトニトリル溶液20mlを、30℃で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃でさらに3時間攪拌した。アセトニトリルを減圧下で留去させ、次いで固体残液をエタノールから再結晶せしめて収量7.7gで目的化合物を得た。

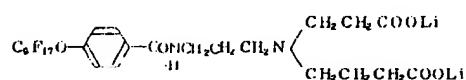
## 元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	50.7	2.7	3.7	41.7
計算値(%)	50.4	2.5	3.7	41.8

NMRスペクトル(D<sub>2</sub>O溶液、DSS基準)

1.71 ppm (m, 2H)、1.86 ppm (t, 3H)  
2.20 ppm (t, 4H)、3.09 ppm (t, 2H)  
3.29 ppm (m, 8H)

## 実施例7



の合成

冷却用コンデンサーおよび攪拌器を備えた300mlの4つ口丸底フラスコに、N-(3-アミノプロピル)-パーフロオクチルエタンスルホンアミド10g(0.016モル)、水酸化リチウム0.38g(0.016モル)、



特開昭 59- 46252 (9)

およびアセトニトリル 100 g を秤取し、30℃で撹拌しながら、アクリル酸 1.2 g (0.016 モル) を溶解したアセトニトリルの溶液 10 ml を、2 時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃でさらに 3 時間撹拌した。内容物を取り出すことなく、水酸化リチウム 0.38 g (0.016 モル) および γ-ブチロラクトン 1.4 g (0.016 モル) を加えて 40℃で 20 時間撹拌した。アセトニトリルを留去させ、次いでペースト状残渣をエタノール/アセトン混合溶液から再結晶せしめた。8.5 g なる収量で目的化合物が得られた。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	39.6	2.8	3.4	39.4
計算値(%)	39.3	2.6	3.5	39.4

NMR スペクトル (D<sub>2</sub>O 溶液、DSS 基準)

1.70 ppm (m, 2H)、1.83 ppm (m, 2H)

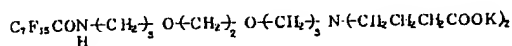
元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	33.8	2.8	3.2	35.7
計算値(%)	34.0	2.8	3.2	35.6

NMR スペクトル (D<sub>2</sub>O 溶液、DSS 基準)

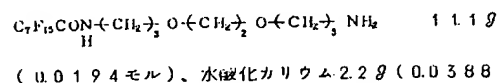
1.88 ppm (m, 4H)、2.27 ppm (t, 4H)、  
3.09 ppm (m, 6H)、3.41 ppm (t, 2H)、  
7.0~7.4 ppm (m, 4H)

実施例 9



の合成

冷却用コンデンサーおよび撹拌器を備えた 500 ml の 3 つ口丸底フラスコに、

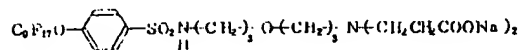


(0.0194 モル)、水酸化カリウム 2.2 g (0.0388 モル)、γ-ブチロラクトン 3.3 g (0.0388 モル) お

2.20 ppm (m, 4H)、3.0~3.3 ppm (m, 8H)

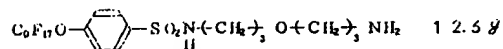
7.0~7.5 ppm (m, 4H)

実施例 8



の合成

冷却用コンデンサーおよび撹拌器を備えた 300 ml の 4 つ口丸底フラスコに、



(0.0171 モル) 水酸化ナトリウム 1.44 g (0.0342 g)、アセトニトリル 100 g を秤取し、次いでアクリル酸 2.49 g (0.0342 モル) を溶解したアセトニトリル溶液 20 ml を、30℃で撹拌しながら 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃でさらに 3 時間撹拌した。アセトニトリルを減圧下で留去させ、次いで固体残渣をエタノールから再結晶せしめた。収量は 14.6 g であった。

およびアセトニトリル 100 g を秤取し、次いで 30℃で 20 時間撹拌した。アセトニトリルを留去させ、ペースト状残渣をイソプロピルアルコールから再結晶せしめた。収量は 12.7 g であった。

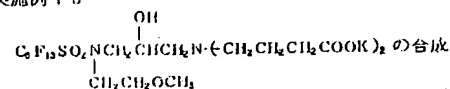
元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	35.2	3.6	3.4	35.8
計算値(%)	35.1	3.5	3.4	35.8

NMR スペクトル (D<sub>2</sub>O 溶液、DSS 基準)

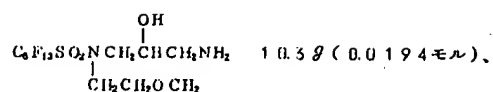
1.87 ppm (m, 4H)、1.93 ppm (m, 4H)、  
2.29 ppm (t, 4H)、3.10 ppm (m, 6H)、  
3.3~3.4 ppm (m, 8H)、3.52 ppm (t, 2H)

実施例 10



冷却用コンデンサーおよび撹拌器を備えた 300 ml の 3 つ口丸底フラスコに、

特開昭 59- 46252 (10)



2.31 ppm (m, 6H)、3.19 ppm (m, 6H)、  
3.48 ppm (m, 4H)、3.64 ppm (m, 1H)

水酸化カリウム 2.2 g (0.0388 モル)、 $\gamma$ -ブチロラ  
クトン 3.3 g (0.0388 モル) およびアセトニトリル  
100 g を称取し、次いで 30℃ で 20 時間撹拌した。ア  
セトニトリルを留去させ、しかるのちペースト状残査をイ  
ソプロピルアルコールから再結晶せしめた処、13.5 g な  
る収量で目的化合物が得られた。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社  
同 財団法人 川村理化学研究所

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	31.0	3.3	3.6	31.5
計算値(%)	30.8	3.2	3.6	31.7

NMR スペクトル (D<sub>2</sub>O 溶液、DSS 基準)

1.79 ppm (m, 4H)、2.20 ppm (s, 3H)、